

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-057010

(43)Date of publication of application : 01.03.1994 Mar. 1, 1994

(51)Int.Cl.

C08J 3/24
B01J 20/26
// C08F 8/00
C08L 33:02

(21)Application number : 05-089679

(71)Applicant :

KAO CORP

(22)Date of filing : 16.04.1993

(72)Inventor :

AMIYA TSUYOSHI
NOUSHIRO RIYUICHI
NANBU HIROMI
KOBAYASHI TAKATOSHI
NAKANISHI HIROFUMI

(30)Priority

Priority number : 04 98054 Priority date : 17.04.1992 Priority country : JP

(54) HIGH ABSORPTIVE POLYMER

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide a highly absorptive polymer which has a high initial absorption rate, when it meets a large amount of aqueous liquid such as humor excluded from human bodies mainly urine, causes no reduction in its absorptive power even after swelling and can sufficiently develop the absorptive power of the absorptive polymer.

CONSTITUTION: In an absorptive polymer particles which comprises a water-insoluble, hydrophilic and crosslinked polymer bearing carboxyl groups or carboxylate groups, the crosslinking density is increased on the particle surface to give the following absorptive power to the crosslinked polymer particles: i) more than 40g/g polymer equilibratory swelling absorption of physiological saline solution, ii) more than 3ml absorption, when 0.3g of the polymer is swollen with physiological solution for 10 seconds.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

29.06.1999

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

3205422

[Date of registration]

29.06.2001

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-57010

(43)公開日 平成6年(1994)3月1日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	FI	技術表示箇所
C 0 8 J 3/24	CEY Z	9268-4F		
B 0 1 J 20/26	D	7202-4G		
// C 0 8 F 8/00	MJD	7308-4J		
C 0 8 L 33:02				

審査請求 未請求 請求項の数8(全12頁)

(21)出願番号	特願平5-89679	(71)出願人	000000918 花王株式会社 東京都中央区日本橋茅場町1丁目14番10号
(22)出願日	平成5年(1993)4月16日	(72)発明者	網屋 毅之 和歌山県和歌山市弘西674-71
(31)優先権主張番号	特願平4-98054	(72)発明者	納城 隆一 栃木県河内郡上三川町上蒲生2166
(32)優先日	平4(1992)4月17日	(72)発明者	南部 博美 和歌山県和歌山市北島117-2
(33)優先権主張国	日本(JP)	(72)発明者	小林 隆俊 栃木県宇都宮市下栗町484-25
		(72)発明者	中西 浩文 栃木県芳賀郡市貝町市塙4594
		(74)代理人	弁理士 羽鳥 修

(54)【発明の名称】 高吸収性ポリマー

(57)【要約】 (修正有)

【目的】 人体から排泄された体液(主に尿)等の多量の水性液体と接した時の初期吸収速度が高く、膨潤後に吸収能の低下が無く、吸収性ポリマーの保有している吸収能を十分に発揮し得る高吸収性ポリマーを提供すること。

【構成】 カルボキシル基又はカルボキシレート基を有する水不溶性親水性架橋重合体粒子からなる吸収性ポリマーにおいて、粒子の表面の架橋密度を高めることによって、該架橋重合体粒子に下記の吸収能を付与したことを特徴とする。

i) 生理食塩水の平衡膨潤吸収量が40g/g(ポリマー)以上である。

ii) ポリマー0.3gを生理食塩水により10秒間膨潤させた吸収量が3ml以上である。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 カルボキシル基又はカルボキシレート基を有する水不溶性親水性架橋重合体粒子からなる吸収性ポリマーにおいて、

上記水不溶性親水性架橋重合体粒子の表面の架橋密度を高めることによって、該架橋重合体粒子に下記i)~iii)の吸収能を付与したことを特徴とする高吸収性ポリマー。

i) 生理食塩水の平衡膨潤吸収量が40g/g(ポリマー)以上である。

ii) ポリマー0.3gを生理食塩水により10秒間膨潤させた吸収量が3ml以上である。

iii) ポリマー0.05gを断面積0.785cm²の円筒(内径10mmφ)に生理食塩水と共に充填し、該生理食塩水によりポリマーを膨潤させ、平衡膨潤吸収量に達し且つ膨潤ポリマーが沈降した後の生理食塩水5ccの液通過時間が40秒以下である。

【請求項2】 上記iii)における液通過時間が20秒以下であることを特徴とする請求項1記載の高吸収性ポリマー。

【請求項3】 カルボキシル基又はカルボキシレート基を有する水不溶性親水性架橋重合体粒子からなる吸収性ポリマーにおいて、

上記水不溶性親水性架橋重合体粒子の表面の架橋密度を高めることによって、該架橋重合体粒子に下記i)~iii)の吸収能を付与したことを特徴とする高吸収性ポリマー。

i) 生理食塩水の平衡膨潤吸収量が40g/g(ポリマー)以上である。

ii) ポリマー0.3gを生理食塩水により30秒間膨潤させた吸収量が6ml以上である。

iii) ポリマー0.5gを断面積5.15cm²の円筒(内径25.6mmφ)に生理食塩水と共に充填し、該生理食塩水によりポリマーを膨潤させ、平衡膨潤吸収量に達し且つ膨潤ポリマーが沈降した後の生理食塩水50mlの液通過時間が150秒以下である。

【請求項4】 請求項3の上記ii)における吸収量が9ml以上であることを特徴とする請求項3記載の高吸収性ポリマー。

【請求項5】 請求項3の上記iii)における液通過時間が75秒以下であることを特徴とする請求項3又は4記載の高吸収性ポリマー。

【請求項6】 ポリマーの生理食塩水に対する可溶部量が、5重量%以下(対ポリマー)であることを特徴とする請求項1~5の何れかに記載の高吸収性ポリマー。

【請求項7】 カルボキシル基又はカルボキシレート基を有する水不溶性親水性架橋重合体粒子を構成粒子とする団粒化物からなる高吸収性ポリマーであって、下記要件(a)~(d)を有する構造からなることを特徴とする

高吸収性ポリマー。

(a) 上記各構成粒子はそれらの間に、上記団粒化物の外部と実質的に連通している空隙部を有する状態で集合している。

(b) 上記空隙部の総和量が0.2cc/g(ポリマー)以上である。

(c) 上記団粒化物は、不定形度Pが1.2以上の非球形状である。

(d) 上記団粒化物の平均粒径 d_s 。(積算粒径50%の粒子径)が100~500μmである。

【請求項8】 ポリマーの生理食塩水に対する可溶部量が、5重量%以下(対ポリマー)であることを特徴とする請求項7記載の高吸収性ポリマー。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、高吸収性ポリマー、詳しくは、使い捨ておむつ等の吸収性物品の吸収材料として用いた場合、体液等の多量の水溶性液体に対する初期吸収速度が高く、しかも初期吸収後の吸収能の低下が無く、吸収性ポリマーの保有している吸収能を充分に発揮し得る高吸収性ポリマーに関する。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】従来、衛生材料(生理用ナプキン、紙オムツ等)の分野及び農林業分野における吸水乃至保水材料としては、紙、パルプ、海綿等が使用されてきたが、これらの材料はその吸水能力が低く、しかも、これらの材料によって吸収された水は圧力が加わるとそのかなりの部分が容易にしばり出されてしまう。そこで、上述の材料に替わる吸水材料として、近年、デンプン-アクリロニトリルグラフト重合体の加水分解物、ポリアクリル酸ソーダ架橋体、変成セルロースエーテル及びアクリル酸メチル/酢酸ビニル共重合体の加水分解物等の吸収性ポリマーが提案され、更にそれらの改良品も提案されている。

【0003】而して、吸収性ポリマーを得る従来の方法としては、水溶性ポリマーを僅かに架橋して水不溶性にする方法が主流であり、その架橋方法としては、次に示す方法が提案されている。

1)製造条件の最適化により自己架橋を行う。

2)架橋剤を重合時又は重合後に添加して架橋を行う。

上述の方法で得られた吸水性ポリマーは、優れた性能を示すものもあるが、吸収性ポリマーに要求される全ての性能を満足するものではなかった。即ち、吸水性ポリマーに対する要求性能としては、1)吸水量、2)吸水速度、3)ゲル強度を挙げることができ、これらの性能の間には下記の関係があると一般に認められているが、従来の吸水性ポリマーは、下記関係のバランスを保持した構造を有しており、各性能がそれぞれ若干犠牲になった構造のものとして製造されていた。

負相関 負相関
吸水速度 ←→ 吸水量 ←→ ゲル強度

【0004】また、吸水性ポリマーに対する上記の要求性能を改良することを目的とした発明も種々提案されており、それらを開示する種々の公報がある。即ち、吸収能の向上（吸水量の向上）を目的とした発明を開示するものとして、特開昭56-161413号公報及び特開昭60-1205号公報等があり、また、主として、すばやく液体を吸収できる機能の向上（吸水速度の向上）を目的とした発明を開示するものとして、特公昭60-18690号公報、特公平3-74241号公報及び特開昭61-9730号公報等があり、更に、膨潤後の粒子強度の向上（ゲル強度の向上）を目的とした発明を開示するものとして、特開昭60-185550号公報等があり、吸水性ポリマーの改良に関する発明を開示するものとしては、上記の他にも、特開昭61-62463号公報、特開昭63-28639号公報、特公平3-40623号公報及び特公平3-742141号公報等がある。

【0005】しかしながら、吸収性ポリマーについての上述の従来の改良手段は、何れも、吸収性ポリマーが水性液体と接して該水性液体を吸収した初期状態から膨潤平衡状態に至る間の吸水性ポリマーの吸収能の改良に止まっており、使い捨ておむつや生理用ナプキン等の衛生用品に実際に用いられた場合の吸収性ポリマーの機能向上、特に、水性液体の初期吸収後、再度、水性液体を吸収する場合の吸収能の向上については考慮されていない。

【0006】吸収性ポリマーを備えた衛生用品を使用した場合、該吸収性ポリマーは、水性液体と接すると、通常、該水性液体を完全に吸収し、未だ吸収能を有した状態で水性液体の吸収を停止し、その後新たに接した水性液体を再度吸収するという機能を発揮するが、このような実際の使用態様においては、該吸収性ポリマーそれぞれの吸収能が十分に発揮され難いため、優れた吸収能を有する吸収性ポリマー（機器等による吸収能の測定値の高い吸収性ポリマー）を用いたおむつや生理用ナプキンであっても、それらが、吸収性に関して実際に優れた作用効果を発揮し得るとは言い難い。

【0007】吸収性ポリマーの吸収能が、上述したように十分に発揮され難くなる主たる原因としては、体液等の水性液体を吸収して膨潤した吸収性ポリマー同志の相互作用により生じる液体の吸収阻害現象（ゲルブロッキング）が挙げられる。そして、このゲルブロッキングは、吸収性ポリマーの初期吸収速度の大きさに比例して一層顕著に起こると認められる。

【0008】即ち、吸収性ポリマーは、体液等の水性液体と接すると該水性液体を吸収するが、その初期吸収速度が高い程、水性液体と接する限られた狭い領域で短時間で急速に膨潤、軟化し、しかも限られた狭い領域に多

量の水性液体が存在することとなる。その結果、吸収性ポリマー同志が膨潤、軟化により相互に接触したり、あるいは該ポリマーがそれらの再配列などにより相互に密着することにより、膨潤ポリマー間の空隙部が小さくなり体液の通路としての空隙部が閉塞され、そこに液体の層が形成され、所謂、ゲルブロッキングを呈することになる。従って、一度、水性液体を吸収した吸収性ポリマーにおいては、上記ゲルブロッキングがバリアーとして作用するため、再び、水性液体と接した吸収性ポリマーは、その吸収量が飽和状態に達していなくても吸収に寄与しなくなる。

【0009】ゲルブロッキングを引き起こす主たる原因としては、一般的に、吸収性ポリマーの膨潤状態において、1) 粒子間の空隙が減少すること、2) 粒子の外壁に粘性（タック性）が生じることが考えられる。また、上述の理由により吸収性ポリマーの初期吸収速度の大きいもの程、その大きさに比例してゲルブロッキングが生じ易くなる。そのため、初期吸収速度の向上した吸収性ポリマーを吸収性物品に用いても、吸収性物品のモレ抑制効果に結び付くとは限らなかった。

【0010】尚、吸収性物品の吸収材料としては、初期吸収速度の小さい吸収性ポリマーの方が、初期吸収速度の高い吸収性ポリマーに比して種々の点で問題があることは説明を要する迄もなく周知である。また、吸収性物品の吸収能を向上させるために、吸収性ポリマーを増量させることが行われているが、このような構成においては、吸収性ポリマーの粒子間距離が小さくなるため、吸収性ポリマーは、ゲルブロッキングを起こし易い状態になっている。

【0011】従って、本発明の主たる目的は、人体から排泄された体液（主に尿）等の多量の水性液体と接した時の初期吸収速度が高く、しかも、初期吸収後にゲルブロッキング等の吸収能阻害現象を生じず、膨潤後に吸収能の低下が無く、吸収性ポリマーの保有している吸収能を十分に発揮し得る高吸収性ポリマーを提供することにある。

【0012】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、種々検討した結果、従来のアクリル酸アルカリ金属塩等の水不溶性親水性架橋重合体粒子からなる吸収性ポリマーの表面の架橋密度を高めたポリマーが、従来の吸収性ポリマーに比して極めて優れた吸収能を発揮し、上記目的を達成し得ることを知見した（第1の知見）。また、本発明者等は、更に種々検討した結果、特定の構造からなるポリマーが、従来の吸収性ポリマーに比して極めて優れた吸収能を発揮し、上記目的を達成し得ることも知見した（第2の知見）。即ち、本発明者らは、吸収性ポリマーの表面の架橋密度を高めたポリマーが、上記目的を達成

し得ることを知見すると共に、特定の構造からなるポリマーが、上記目的を達成し得ることも知見した。

【0013】本発明（第1発明）は、上記第1の知見に基づいてなされたもので、下記の高吸収性ポリマーを提供することにより、上記目的を達成したものである。

尚、以下、第1発明という場合には、次の発明をいう。

【0014】カルボキシル基又はカルボキシレート基を有する水不溶性親水性架橋重合体粒子からなる吸収性ポリマーにおいて、上記水不溶性親水性架橋重合体粒子の表面の架橋密度を高めることによって、該架橋重合体粒子に下記i)~iii)の吸収能を付与したことを特徴とする高吸収性ポリマー。

i) 生理食塩水の平衡膨潤吸収量が40g/g（ポリマー）以上である。

ii) ポリマー0.3gを生理食塩水により10秒間膨潤させた吸収量が3ml以上である。

iii) ポリマー0.05gを断面積0.785cm²の円筒（内径10mmφ）に生理食塩水と共に充填し、該生理食塩水によりポリマーを膨潤させ、平衡膨潤吸収量に達し且つ膨潤ポリマーが沈降した後の生理食塩水5mlの液通過時間が40秒以下である。

【0015】また、本発明（第2発明）は、上記第1の知見に基づいてなされたもので、下記の高吸収性ポリマーを提供することにより、上記目的を達成したものである。尚、以下、第2発明という場合には、次の発明をいう。

【0016】カルボキシル基又はカルボキシレート基を有する水不溶性親水性架橋重合体粒子からなる吸収性ポリマーにおいて、上記水不溶性親水性架橋重合体粒子の表面の架橋密度を高めることによって、該架橋重合体粒子に下記i)~iii)の吸収能を付与したことを特徴とする高吸収性ポリマー。

i) 生理食塩水の平衡膨潤吸収量が40g/g（ポリマー）以上である。

ii) ポリマー0.3gを生理食塩水により30秒間膨潤させた吸収量が6ml以上である。

iii) ポリマー0.5gを断面積5.15cm²の円筒（内径25.6mmφ）に生理食塩水と共に充填し、該生理食塩水によりポリマーを膨潤させ、平衡膨潤吸収量に達し且つ膨潤ポリマーが沈降した後の生理食塩水50mlの液通過時間が150秒以下である。

【0017】更に、本発明（第3発明）は、上記第2の知見に基づいてなされ、上記目的を達成した発明として、下記の高吸収性ポリマーを提供するものである。尚、以下、第3発明という場合には、次の発明をいう。

【0018】カルボキシル基又はカルボキシレート基を有する水不溶性親水性架橋重合体粒子を構成粒子とする団粒化物からなる高吸収性ポリマーであって、下記要件（a）~（d）を有する構造からなることを特徴とする高吸収性ポリマー。

（a）上記各構成粒子はそれらの間に、上記団粒化物の外部と実質的に連通している空隙部を有する状態で集合している。

（b）上記空隙部の総和量が0.2cc/g（ポリマー）以上である。

（c）上記団粒化物は、不定形度Pが1.2以上の非球形形状である。

（d）上記団粒化物の平均粒径 d_s （積算粒径50%の粒子径）が100~500μmである。

10 【0019】以下に、第1及び第2発明の高吸収性ポリマーについて、その製造方法と共に説明する。尚、「高吸収性ポリマー」という場合には、従来の「吸収性ポリマー」と区別するために、本発明（第1発明、第2発明及び第3発明）の高吸収性ポリマーのみを意味する。また、本発明において、「吸収量」と「吸水量」、及び「吸収速度」と「吸水速度」は、それぞれ同義語である。

【0020】本発明でいう「カルボキシル基又はカルボキシレート基を有する水不溶性親水性架橋重合体粒子からなる吸収性ポリマー」とは、特公平3-74241号公報及び特公昭54-30710号公報等に記載の方法等により得られる従来の吸収性ポリマーを意味するもので、カルボキシル基又はカルボキシレート基を有する水不溶性親水性架橋重合体粒子からなるものであれば、その製造方法等には特に制限されないが、カルボキシル基（又はカルボキシレート基）を有する水不溶性親水性架橋重合体の好ましい例としては、カルボキシル基含有水溶性エチレン性不飽和モノマーを重合させたものが挙げられる。

30 【0021】カルボキシル基含有水溶性エチレン性不飽和モノマーとしては、ポリアクリル酸（及びその塩）、及びポリメタクリル酸（及びその塩）等を好ましいものとして例示することができ、またアクリル酸又はメタクリル酸に、マレイン酸、イタコン酸、アクリルアミド、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、2-（メタ）アクリロイルエタンスルホン酸、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート等のモノマーを適宜共重合させたものも使用し得る。

40 【0022】而して、第1及び第2発明の高吸収性ポリマーは、上記のカルボキシル基又はカルボキシレート基を有する水不溶性親水性架橋重合体粒子（以下、「架橋重合体粒子」という場合には、この粒子をいう）からなる吸収性ポリマーの表面の架橋密度を、該高吸収性ポリマーが前記i)~iii)の吸収能を発揮するに充分な程度に高めたものである。尚、単に「吸収性ポリマー」という場合には、主として上記の架橋重合体粒子からなる吸収性ポリマーを意味する。

50 【0023】第1及び第2発明の高吸収性ポリマーは、上記i)の吸収能を備えているため、多量の水性液体を吸収保持でき、上記ii)の吸収能を備えているため、初

期吸収時に迅速に水性液体を吸収可能であり、また、上記iii)の吸収能を備えているため（ゲルブロッキングを生じないため）、水性液体を一度吸収保持後にも、その吸収能を低下させることなく、再度水性液体をポリマーの有している平衡膨潤吸収量迄吸収保持可能である。

【0024】また、第1及び第2発明の高吸収性ポリマーは、ポリマーの生理食塩水に対する可溶部量が5重量%以下（対ポリマー）であることが、所期の目的を達成する上で好ましい。

【0025】尚、第1及び第2発明における前記i)～ii)の吸収能の測定は、具体的には、それぞれ下記①～③の測定法により行った。また、ポリマーの上記可溶部量は、下記④の測定法により算出した。

①〔高吸収性ポリマーの平衡膨潤吸収量の測定法〕

ポリマー約1gを大過剰の生理食塩水（0.9%食塩水）中に分散して、該ポリマーをその吸水量が平衡膨潤状態になる迄膨潤させた後、生理食塩水を80メッシュの金網で濾過し、得られた膨潤ポリマーの重量（W）を測定し、この値を吸水前のポリマー重量 W_0 で除して得られる値、即ち、 W/W_0 の値を、前記i)の吸収量（g/g）とした。

【0026】②〔高吸収性ポリマーの吸収速度を表わす吸収量の測定法〕

DW法を実施する装置として一般的に知られている図1に示す装置1（DemandWettability Tester）を用い、図1に示す如く、生理食塩水Wの液面を等水位にセットしたポリマー散布台2（70mmφ、No.2濾紙をガラスフィルターNo.1に置いた台）上に、ポリマーPを0.3g散布し、ポリマーを散布した時点の吸収量を0とし、10秒後及び30秒後の吸収量（この吸収量は、生理食塩水Wの水位の低下量を示すビュレットの目盛りで測定される）を測定し、この測定値を前記ii)の吸収量（ml）とした。

【0027】③-（1）〔生理食塩水の液通過時間（ゲルブロッキング性の評価を示すファクター）の測定法〕第1発明における前記iii)の吸収性の測定は、この測定法によった。この測定法は、液通過速度が極めて高いポリマーに対して適している。図2に示す装置10〔内径10.0mm、長さ約300mm（円筒部分）のガラス円筒管からなるビュレット〕に、ポリマー0.05gを充填し、過剰の生理食塩水を用い、ポリマーを平衡膨潤さ

せ、液面を液量20mlに合わせてコックをし、膨潤したポリマーPが、図示の如く十分に沈降したことを確かめてコックを開き、生理食塩水Wが図で示す2本の評線L（液量15mlの液面）とM（液量10mlの液面）との間（液量5ml）を通過する時間を測定し、この測定値を前記iii)の液通過時間（秒）とした。

【0028】③-（2）〔生理食塩水の液通過時間（ゲルブロッキング性の評価を示すファクター）の測定法〕第2発明における前記iii)の吸収性の測定は、この測定法によった。この測定法は、液通過速度が高いポリマーに対して適している。図2に示す装置10よりもスケールの大きい、図2に示す装置10と同様な装置（内径25.6mm、長さ約500mm（円筒部分）のコック付きガラス円筒フィルター）にポリマー0.5gを充填し、過剰の生理食塩水を用い、ポリマーを平衡膨潤させ、液面を液量200mlのところに合わせてコックをし、膨潤したポリマーPが図2に示す如く十分に沈降したことを確かめてコックを開き、生理食塩水Wが図2に示す2本の標線L（液量150mlの液面）とM（液量100mlの液面）との間（液量50ml）を通過する時間を測定し、この測定値を前記iii)の液通過時間（秒）とした。

【0029】④〔高吸収性ポリマーの可溶部量の測定法〕

高吸収性ポリマー1gを300mlのビーカーに精密に計り、生理食塩水150mlを加え、時々かき混ぜ約15時間室温に放置して該ポリマーを膨潤させる。その後膨潤ポリマー約30ml（Aml）を採り、マルサン超遠心分離器（佐久間製作所、50s-2型、角度型ローター1s）にて40,000rpm（105,400G）25℃、2時間処理した後、その上清液を採り、濾過し、濾液を希釈して100mlとする。その50mlを100mlの三角フラスコに採り、0.005Nメチルグリコールキトサン溶液を10ml加え、更にアンモニア水でpHを約11に調整した後、これにトルイジンブルー溶液を2～3滴加える。過剰のメチルグリコールキトサンを0.0025N-ポリビニル硫酸カリウム溶液の色が青色から赤紫色に変化するまで滴定する。別に同様の方法で空試験を行い、次式〔数1〕による計算値を可溶部ポリマー量（%）とした。

【0030】

〔数1〕

9
可溶部ポリマー量 (%)

10

$$= \frac{*94 \times 0.0025 (b-a)}{\text{試料の採取量 (g)} \times \frac{A}{150} \times \frac{50}{100} \times 1000} \times 100$$

$$= \frac{*94 \times 3 \times 0.0025 (b-a)}{\text{試料の採取量 (g)} \times A \times 10} \times 100$$

但し、

a : 本試験の0.0025N-ポリビニル硫酸カリウム溶液の消費量 (ml)

b : 空試験の0.0025N-ポリビニル硫酸カリウム溶液の消費量 (ml)

【0031】第1及び第2発明の高吸収性ポリマーは、前記i)~iii)の吸収能が付与されるように、前記架橋重合体粒子の表面の架橋密度の高められたもので、その製造方法には制限されないが、例えば、次に説明する製造方法により製造することができる。

【0032】第1及び第2発明の高吸収性ポリマーの一製造方法に用いられるカルボキシル基又はカルボキシレート基を有する水不溶性親水性架橋重合体粒子としては、前記特公平3-74241号公報及び前記特公昭54-30710号公報等に記載の方法等により得られる吸収性ポリマー、即ち、前記架橋重合体粒子に属する従来の吸水ポリマー、例えば、カルボキシル基含有水溶性エチレン性不飽和モノマーを重合させたものを用いることができる。尚、これらのポリマーを、製造後その反応系から取り出すことなく用いることも出来る。

【0033】上記架橋重合体粒子は、その粒径に制限されず、上述の従来の吸収性ポリマーをそのまま用いることができるが、粒径100~500μmの吸収性ポリマーを用いるのが好ましい。

【0034】第1及び第2発明の高吸収性ポリマーの製造に際して上記架橋重合体粒子を分散させる分散媒としては、上記の従来の吸収性ポリマーにより得る際に用いられる分散媒、即ち、炭化水素又はハロゲン芳香族炭化水素、具体的には、ベンゼン、エチルベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、シクロオクタン、デカリン等の脂環族炭化水素、ヘキサン、ペンタン、ヘプタン、オクタン等の脂肪族炭化水素、クロルベンゼン、ブロムベンゼン、ジクロルベンゼン等のハロゲン化炭化水素等が挙げられ、トルエン、キシレン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、ヘキサン、ヘプタン、クロルベンゼン、クロルベンゼンが好ましい。

【0035】また、第1及び第2発明の高吸収性ポリマ

ーを逆相懸濁重合法を利用して製造する際に用いられる保護コロイドとしては、例えば、ソルビタン脂肪酸エステル、ポリグリセリン脂肪酸エステル、ショ糖脂肪酸エステル、ソルビトール脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル等の非イオン界面活性剤、あるいはセルロースアセテート、セルロースプロピオネート、セルロースブチレート、セルロースアセテートフタレート、エチルセルロース、ベンジルセルロース、エチルヒドロキシエチルセルロース、酸化ポリエチレン、無水マレイン化ポリエチレン、無水マレイン化ポリブタジエン等の高分子保護コロイドが挙げられる。

【0036】また、第1及び第2発明の高吸収性ポリマーの製造に用いられる架橋剤としては、例えば、エチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、グリセリントリグリシジルエーテル等のポリグリシジルエーテル、エピクロロヒドリン、α-メチルクロロヒドリン等のハロエポキシ化合物、グルタルアルデヒド、グリオキサール等のポリアルデヒド、グリセリン、ペンタエリスリトール、エチレングリコール等のポリオール及びエチレンジアミン等のポリアミン類を挙げることができるが、3官能以上の官能基を有する架橋剤が特に好ましい。

【0037】而して、第1及び第2発明の高吸収性ポリマーを得るための製造方法の具体的な実施態様としては、例えば、次の実施態様が挙げられる。

1. 前記架橋重合体粒子を、前記分散媒と水との混合溶媒（混合比率：水/溶剤=50~5/50~95）中に分散させ加温し、これに前記架橋剤を添加し、該架橋剤と前記架橋重合体粒子とをさらに接触反応させて、前記架橋重合体粒子の表面の架橋密度を高める方法。

2. 水溶性開始剤を含有したカルボキシル基（又はカルボキシレート基）を有する親水性モノマー水溶液を保護

20

30

40

50

コロイドの存在下、非水溶媒中に分散・懸濁させて重合し、前記架橋重合体粒子を得た後、該架橋重合体粒子の溶液中の含水量を10～40wt%にコントロールした後、架橋剤を加え該架橋剤と更に接触反応させて表面をさらに架橋する方法。

【0038】また、本発明の方法を実施する際の前記架橋剤の使用量は、前記架橋重合体粒子に対し、1,000ppm～10,000ppmが好ましく、この範囲で上記使用量を調整することにより、架橋重合体粒子の架橋密度を目的とする高吸収性ポリマーを得るに適したものとすることができる。

【0039】次に、第3発明の高吸収性ポリマーについて説明する。第3発明の高吸収性ポリマーは、前記架橋重合体粒子を構成粒子とする団粒化物からなるものであって、前記(a)～(d)を有する構造からなっている。第3発明の高吸収性ポリマーを構成する上記構成粒子は、前述の第1発明の高吸収性ポリマーを構成する架橋重合体粒子と実質的に同じ成分で構成され得るが、第2発明の高吸収性ポリマーにおける構成粒子は、構造(物理的構造)的には前記架橋重合体粒子とは異なったものとなっている。

【0040】第3発明の高吸収性ポリマーにおいては、前記(a)のように、上記各構成粒子が、それらの間に、上記団粒化物の外部と実質的に連通している空隙部を有する状態で集合しており、高吸収性ポリマーが、水性液体と接した際に、該水性液体が該高吸収性ポリマー内に上記空隙部から吸収され易いようになっている。

【0041】また、第3発明の高吸収性ポリマーにおいては、前記(b)のように、上記空隙部の総和量が0. *

$$P = \frac{1}{L}$$

但し、Pは不定形度、Lは下記〔数3〕で表わされる投影粒子の相当円周長、1はポリマー粒子周辺長である。

【0044】

※ ※〔数3〕

$$L = 2\pi r = 2\pi \sqrt{\frac{S}{\pi}} \dots\dots (1)$$

但し、Sは投影粒子の実面積、rは相当円の半径である。

【0045】また、第3発明の高吸収性ポリマーは、前記(d)のように、平均粒径として積算粒径の50%の粒子径の値 d_{50} が100 μm 以上、好ましくは d_{50} が150 μm 以上で、 d_{50} が500 μm 以下であり、微粉が多くなると、膨潤後の再配列などにより空隙部を減少させるので、ゲルブロッキングを生じ易くなり、また、粒径が大き過ぎると、吸収体に応用した場合、ポリマーの膨潤後の違和感を生じ易くなる。

* 2cc/g以上、好ましくは0.3cc/g以上であり、0.2cc/g未満であると、液の一時ストックとしての機能が低下し、十分な初期吸速度を得難くなる。膨潤後のポリマー粒子のゲル強度を考慮すると、空隙部の総和量が多すぎると、ゲル強度が低下し、膨潤ポリマーが小さな圧力により崩壊してしまうため、空隙部の総和量は1.0cc/g以下であることが好ましい。尚、上記空隙部の総和量は、水銀圧入ポロシメーター(島津製作所、オートポア9220型)を用いて測定した。この測定法は、物質を濡らさない水銀の特性により、圧力と水銀が浸入し得る最小の空隙径とが反比例の関係のあり、また水銀圧入量は空隙容積に等しいという原理を利用したものである。

【0042】また、第3発明の高吸収性ポリマーは、前記(c)のように、不定形度Pが1.2以上の非球形状であり、このような非球形状であるため、膨潤後、粒子の再配列や密着による空隙の減少を防止することができる。上記不定形度Pが1.2より小さいと膨潤粒子における表面凹凸の変形値が不充分となり、膨潤粒子間での空隙維持できず、ゲルブロッキングを惹き起す。尚、上記不定形度Pは、高吸収性ポリマー粒子の粗度を表現するもので、下記〔数2〕により定義される。また、上記不定形度Pを算出する際の投影粒子の実面積(S)及び周辺長(1)は、高吸収性ポリマー粒子を、日本アビオニクス社IVイメージプロセッサEXCELで、投影粒子として観察して、測定した。

【0043】

〔数2〕

【0046】第3発明の高吸収性ポリマーは、その製造方法には制限されないが、前述の第1及び第2発明の高吸収性ポリマーの製造方法によって製造することができる。尚、第1及び第2発明における「カルボキシ基又はカルボキシレート基を有する水不溶性親水架橋重合体粒子」及び「カルボキシ基含有水溶性エチレン性不飽和モノマー」等の説明は第3発明に適用される。

50 【0047】

【作用】第1及び第2発明の高吸収性ポリマーは、体液等の多量の水性液体（主として尿）と接すると、従来の吸収性ポリマーと同様に水性液体を吸収して膨潤する。そして、第1発明の高吸収性ポリマーによれば、その表面の架橋密度が高められているため、膨潤の際には、ポリマー間の空隙部が閉塞され難く、また、膨潤後には、膨潤ポリマーの表面のタック性（ベタツキ）が抑制され、膨潤ポリマー同士がブロッキングを起し難く、また、接触している膨潤ポリマー同士が一部付着し合ったとしても、膨潤ポリマー間に空隙部を残した状態で付着し合い、上記空隙部が水性液体の通路となり、水性液体の高吸収性ポリマー全体への拡散が膨潤ポリマーによって阻害されることが無くなるものと考えられる。しかも、高吸収性ポリマーそれぞれの表面の架橋構造が、該表面に接触した水性液体を該高吸収性ポリマーの内部に吸引するのを助長し易い構造となっているため、吸収速度が高くなると考えられる。従って、第1及び第2発明の高吸収性ポリマーによれば、前記i)~iii)の吸収能を発揮するものと推察される。

【0048】また、第3発明の高吸収性ポリマーは、前記(a)~(d)を有する構造の団粒化物からなっているため、第3発明の高吸収性ポリマーにおいても、前記(a)~(d)により実質的に第1及び第2発明の高吸収性ポリマーの上述の作用と同様な作用を生じ、前記i)~iii)の吸収能を発揮するものと推察される。

【0049】

【実施例】

実施例1

攪拌機、還流冷却器、滴下漏斗及び窒素ガス導入管を備えた500mlの4つ口丸底フラスコに、シクロヘキサン230ml、ソルビタンモノステアレート（スパン60）1.4gを仕込み、これらを攪拌し均一溶液とした。これとは別に三角フラスコ中で、アクリル酸モノマー30gを、水39gに溶解した苛性ソーダ13.4gで中和した。このアクリル酸モノマー水溶液中のモノマー濃度は45%（水分量55%）となった。次いで、このモノマー水溶液中に過硫酸カリウム0.1gを加えて溶解した。このモノマー水溶液を、シクロヘキサン等を仕込んだ上記の4つ口丸底フラスコ中に、窒素雰囲気下に滴下した後、これを70~75℃に昇温させ、重合を開始させた。

【0050】次いで、共沸脱水（シクロヘキサンは還流）によりシクロヘキサン中に懸濁しているポリマー中の水分量を35%、27%、20%にそれぞれコントロールした。この後それぞれにエチレングリコールジグリシジルエーテル0.03gを水1mlに溶解した水溶液を73℃で添加し、この温度下に2時間保持した後シクロヘキサンを除去し、得られたポリマーを80~100℃で減圧下に乾燥し、それぞれ下記〔表1〕に記載の高吸収性ポリマーA、B及びC（本発明品）を得た。

【0051】実施例2

上記実施例1で得た上記高吸収性ポリマーA、B及びCそれぞれ40gを、再び500mlの4つ口丸底フラスコ中に、シクロヘキサン230mlと共に入れ、水を添加し、それぞれの水分含量を35%、27%及び20%にコントロールし、それぞれを75℃に昇温させた。一定温度になった後、それぞれにエチレングリコールジグリシジルエーテル（ポリマーに対し2500ppm）を添加した。その後、これを75℃に3時間保持した後、シクロヘキサンを除去し、得られたポリマーをそれぞれ80~100℃で減圧下に乾燥し、それぞれ下記〔表1〕に記載の高吸収性ポリマーD、E及びF（本発明品）を得た。

【0052】実施例3

上記実施例1において、重合後、架橋剤（エチレングリコールジグリシジルエーテル）を水分コントロール後添加する代わりに、架橋剤を予めモノマー水溶液に添加した以外は、上記実施例1において上記高吸収性ポリマーAを得た場合と全て同様にして下記〔表1〕に記載の高吸収性ポリマーG（本発明品）を得た。

【0053】実施例4

アクリル酸72.1gを18.0gの水で希釈し、冷却しつつ30wt%の水酸化ナトリウム水溶液98.9gで中和した後、2.8wt%2,2'-アゾビス（2-アミノジプロパン）ジヒドロクロリド水溶液10.7gを加えて均一溶液とし、モノマー/開始剤水溶液を作った。別に、還流冷却管、滴下漏斗、攪拌棒、及び窒素導入管を備えた500mlフラスコにシクロヘキサン283mlを取り、ポリオキシエチレンドデシルエーテル硫酸エステルナトリウム塩〔平均エチレンオキシド付加モル数=2〕の25wt%水溶液2.2gを加えて攪拌（300rpm）・分散させ、フラスコを窒素置換した後、75℃に昇温した。これに前述のモノマー/開始剤水溶液を、30分間に渡り滴下し、滴下完了後、75℃で1.5時間、さらに80℃で4時間攪拌・重合させた。

【0054】重合終了後、生成物を分別し、減圧下に乾燥することにより、88.4gのアクリル酸（ナトリウム）重合体を得た。得られた重合体は、ふるい法による平均粒径が400μmの歪な形状をした顆粒状粒子で、高密度は0.41g/mlであった。また、前記重合体の粒子表面は、数~20μmの不定形粒子が互いに融着したような構造をしており、表面の凹凸が極めて著しいものであった。得られた重合体（本発明品Q）について平衡膨潤吸水量、吸水速度を表す吸水量及び生理食塩水の液通過時間等を、それぞれ測定した。それらの結果を下記〔表1〕に示す。

【0055】実施例5

アクリル酸72.1gを32.0gの水で希釈し、冷却しつつ30wt%の水酸化ナトリウム水溶液98.9gで中和した後、2.8wt%過硫酸カリウム水溶液10.7

gを加えて均一溶液とし、モノマー／開始剤水溶液を作った。別に、還流冷却管、滴下漏斗、攪拌棒、及び窒素導入管を備えた500mlのフラスコにシクロヘキサン283mlを取り、ポリオキシエチレンドデシルエーテル硫酸エステルナトリウム塩〔平均エチレンオキシド付加モル数=3〕の25wt%水溶液1.5gを加えて攪拌(300rpm)・分散させ、フラスコを窒素置換した後、75℃に昇温した。これに前記モノマー／開始剤水溶液を30分間に渡り滴下した。この際、同時に、エポキシ系二官能性架橋剤として、エチレングリコールジグリシジルエーテル) 0.058gをシリンジを用いて徐々に滴下した。滴下完了後、75℃で1.5時間、さらに80℃で4時間攪拌・重合させた。

【0056】重合終了後、生成物を分別し、減圧下に乾燥することにより、88.4gのアクリル酸(ナトリウム)重合体を得た。得られた重合体は、ふるい法による平均粒径が400μmの歪な形状をした顆粒状粒子で、嵩密度は0.41g/mlであった。前記重合体の粒子表面は、数〜20μmの不定形粒子が互いに融着したような構造をしており、表面の凹凸が極めて著しいものであった。得られた重合体(本発明品R)について、平衡膨潤吸水量、吸水速度を表す吸水量及び生理食塩水の液通過時間等を、それぞれ測定した。それらの結果を下記〔表1〕に示す。

【0057】実施例6

アクリル酸72.1gを18.0gの水で希釈し、冷却しつつ30wt%水酸化ナトリウム水溶液98.9gで中和した後、5.2wt%過硫酸カリウム5.6gを加えて均一溶液とし、モノマー／開始剤水溶液を作った。別に、還流冷却管、滴下漏斗、攪拌棒、及び窒素導入管を備えた500mlのフラスコにシクロヘキサン283mlを取り、ドデシルグルコシド(糖縮合度:1.25)1.8gを加えて攪拌(300rpm)・分散させ、フラスコを窒素置換した後、75℃に昇温した。これに前述のモノマー／開始剤水溶液を30分間に渡り滴下し、滴下完了後、75℃で1.5時間、さらに80℃で4時間攪拌・重合させた。

【0058】重合終了後、生成物を分別し、減圧下に乾燥することにより、88.4gのアクリル酸(ナトリウム)重合体を得た。得られた重合体は、平均粒径:650μmの歪な形状をした顆粒状粒子で、嵩密度は0.30g/mlであった。また、前記重合体粒子表面は、数〜20μmの不定形粒子が互いに融着したような構造をしており、表面の凹凸が極めて著しいものであった。得られた上記重合体(本発明品S)について平衡膨潤吸水量、吸水速度を表す吸水量及び生理食塩水の液通過時間等を、それぞれ測定した。それらの結果を下記〔表1〕

に示す。

【0059】実施例7

アクリル酸72.1gを18.0gの水で希釈し、冷却しつつ30wt%の水酸化ナトリウム水溶液98.9gで中和した後、2.8wt%過硫酸カリウム10.7gを加えて均一溶液とし、モノマー／開始剤水溶液を作った。別に、還流冷却管、滴下漏斗、攪拌棒、及び窒素導入管を備えた500mlフラスコにシクロヘキサン283mlを取り、トリメチルステアリルアンモニウムクロリド0.55gを加えて攪拌(300rpm)・分散させ、フラスコを窒素置換した後、75℃に昇温した。これに前述のモノマー／開始剤水溶液を30分間に渡り滴下し、滴下完了後、75℃で1.5時間、さらに80℃で4時間攪拌・重合した。

【0060】重合終了後、生成物を分別し、減圧下に乾燥することにより、88.4gのアクリル酸(ナトリウム)重合体を得た。得られた重合体は、粒径100〜1500μm(平均粒径:800μm)の歪な形状をした顆粒状粒子で、嵩密度は0.54g/mlであった。また、前記重合体粒子表面は、数〜20μmの不定形粒子が互いに融着したような構造をしており、表面の凹凸が極めて著しいものであった。得られた上記重合体(本発明品T)について平衡膨潤吸水量、吸水速度を表す吸水量及び生理食塩水の液通過時間等を、それぞれ測定した。それらの結果を下記〔表1〕に示す。

【0061】比較例1

上記実施例1において、シクロヘキサン等を仕込んだ上記の4つ口丸底フラスコ中の溶液を70〜75℃に昇温し、これにモノマー水溶液をチッソ雰囲気下に1.5時間かかって滴下重合した後、70〜75℃下に0.5時間保ち、重合を終了させた以外は、上記実施例1において上記高吸収性ポリマーA〜Cを得た場合とそれぞれ全て同様にして下記〔表2〕に記載の吸収性ポリマーH、I及びJ(比較品)を得た。

【0062】比較例2

上記比較例1において、分散媒としてスパン60の代わりにエチルセルローズN-200を1.94g用いた以外は、上記比較例1において上記吸収性ポリマーH〜Iを得た場合とそれぞれ全て同様にして下記〔表2〕に記載の吸収性ポリマーK、L及びM(比較品)を得た。

【0063】比較例3

市販の3種の架橋ポリアクリル酸ソーダ(商品名:アロンザップRSII、アクアキープ10SH-P、及びアクアリックCAW-4)をそれぞれ吸収性ポリマーN、O、P(比較品)とした。下記〔表2〕参照。

【0064】

〔表1〕

	空隙部 総和量 (cc/g)	粒径 (μm)	不定形度 (P)	吸収量 (g/g)*1	ポリマー 可溶部 (%)	吸収量		液通過時間	
						(ml/10 秒) *2	(ml/30 秒) *3	(秒) *4	(秒) *5
A	0.32	235	1.32	76	7.0	6.5	12.1	18	40.0
B	0.28	235	1.36	78	6.5	6.0	12.4	24	58.0
C	0.26	235	1.28	70	7.0	5.4	12.0	30	77.0
D	0.32	220	1.33	52	0.2	6.0	11.8	12	32.0
E	0.31	220	1.32	53	0.1	6.0	11.7	14	34.0
F	0.32	220	1.29	65	0.1	6.2	12.0	12	30.0
G	0.28	240	1.28	48	3.8	4.5	10.2	35	82.0
Q	0.41	400	—	53.3	—	1.8	6.2	13.0	24.0
R	0.41	400	—	50.5	—	3.2	10.6	20.0	43.4
S	0.34	650	—	55.0	—	1.1	6.7	15.0	28.3
T	0.54	800	—	55.4	—	3.4	11.3	21.0	43.5

*1 平均膨張吸収量 *2 10秒後の吸収量 (初期吸収速度) *3 30秒後の吸収量 (初期吸収速度)
 *4 液量5mlの液通過時間 *5 液量50mlの液通過時間

	空隙部 総和量 (cc/g)	粒径 (μ m)	不定形度 (P)	吸収量 (g/g)	ポリマー 可溶部 (%)	吸収量		液通過時間	
						(ml/10 秒) *2	(ml/30 秒) *3	(秒) *4	(秒) *5
H	0.01	205	1.11	65	0.2	1.0	4.0	176	670
I	0.04	205	1.05	70	0.1	1.2	4.3	136	435
J	0.04	205	1.18	69	0.1	1.1	4.2	134	433
K	0.00	140	1.01	68	0.1	1.2	3.9	198	638
L	0.00	140	1.02	72	0.2	1.5	4.0	164	577
M	0.00	140	1.01	63	0.3	1.1	3.8	166	582
N	0.09	360	1.30	60	3.9	1.0	3.4	17	33.0
O	0.18	240	1.29	64	6.8	4.5	12.1	105	259
P	0.05	480	1.26	54	5.2	1.3	4.5	13	47.0

比較 唱

*1 平均膨張吸収量 *2 10秒後の吸収量 (初期吸収速度)
 *4 液量5mlの液通過時間 *5 液量50mlの液通過時間
 *3 30秒後の吸収量 (初期吸収速度)

【発明の効果】本発明の高吸収性ポリマーは、人体から排泄された体液（主に尿）等の多量の水性液体と接した時の初期吸収速度が高く、しかも、初期吸収後にゲルブロッキング等の吸収能阻害現象を生じず、膨潤後に吸収能の低下が無く、吸収性ポリマーの保有している吸収能を充分に発揮し得る。

【図面の簡単な説明】

【図1】高吸収性ポリマーの吸収速度を表わす吸収量の測定法をその装置の概要と共に示す図である。

【図2】生理食塩水の液通過時間（ゲルブロッキング性の評価を示すファクター）の測定法をその装置の概要と共に示す図である。

【符号の説明】

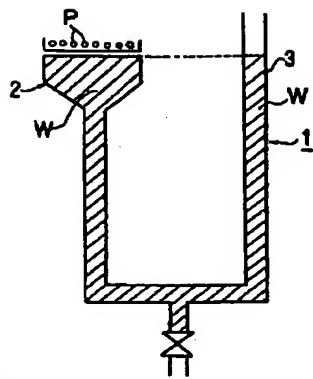
W 生理食塩水

P ポリマー

I ポリマーの吸収速度を表わす吸収量の測定装置

10 生理食塩水の液通過時間の測定装置

【図1】



【図2】

